

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097839 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 8/18, 20/22 (74) 共通の代表者: 株式会社力ネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005524
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-101708 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社力ネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堀井 越生 (HORII, Etsuo) [JP/JP]; 〒5720089 大阪府寝屋川市香里西之町 3-6-302 Osaka (JP). 川端 裕輔 (KAWABATA, Hirotsuke) [JP/JP]; 〒6740054 兵庫県明石市大久保町西脇 790-133 Hyogo (JP). 平尾 俊一 (HIRAO, Toshikazu) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 小川 昭弥 (OGAWA, Akiya) [JP/JP]; 〒5998531 大阪府大阪府堺市学園町 1-1 Osaka (JP). 許 孝良 (XU, Xiaoliang) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING (METH)ACRYLATE POLYMER AND POLYMER PRODUCED BY SUCH METHOD

(54) 発明の名称: 含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル系重合体の製造方法およびその重合体

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a fluorine-containing (meth)acrylate polymer easily at low cost without using any special polymerization system. The method for producing a fluorine-containing (meth)acrylate polymer is characterized in that a (meth)acrylate polymer is reacted with an alcohol containing a fluorine atom which is represented by the following general formula (1): $R_f(CH_2)_nOH$ (1) (wherein R_f represents a fluoroalkyl group or fluoroalkyl ether group with 1-15 carbon atoms having at least one or more fluorine atoms, and n represents an integer of 0-10). Also disclosed is a fluorine-containing (meth)acrylate polymer produced by such a method.

(57) 要約: 特殊な重合設備を使用せず、容易かつ安価に含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル系重合体を得ることを目的とする。すなわち本発明は、(メタ) アクリル酸エステル系重合体に、一般式 (1) で表されるフッ素原子含有アルコール: $R_f(CH_2)_nOH$ (1) (R_f は少なくとも 1 個以上のフッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 15 のフルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基で、 n は 0 ~ 10 の整数) を反応させることを特徴とする、含フッ素 (メタ) アクリル酸エステル系重合体、およびその製造方法を提供する。

WO 2005/097839 A1

明 細 書

含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法およびその重合体

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高分子の分子構造にフッ素原子を導入することにより、耐熱性、耐候性、電気特性、撓動性、耐薬品性、撥水・撥油性や機械特性が既存の炭化水素系プラスチックよりも向上することが知られており、これまでにポリテトラフルオロエチレンやポリフッ化ビニリデンに代表されるように様々なフッ素樹脂が上市されている。ただし、現在は非常に価格が高価であることや樹脂の成形性が低いために、使用範囲が限られている状態である。

[0003] ところで、(メタ)アクリル酸エステル系重合体は非常に安価な汎用性樹脂であり、これを原料として用いて、特定の官能基を導入することにより新規な樹脂が得られることが既に提案されている。例えば、特開平6-240017号公報には、(メタ)アクリル酸エステル系重合体に一級アミンを反応させてイミド化する技術が開示されており、(メタ)アクリル酸エステル系重合体の耐熱性を改善するとの記載がある(特許文献1参照)。

[0004] この(メタ)アクリル酸エステル系重合体にフッ素原子を導入する方法としては二通りあり、フッ素原子で置換した(メタ)アクリル単量体を重合する方法(特許文献2、特許文献3参照)のようなモノマーから製造する方法と(メタ)アクリル酸系重合体又は(メタ)アクリル酸エステル系重合体をフッ素原子含有アミンと反応させる方法(特許文献4、特許文献5参照)のような既存の高分子を利用する方法が提案されているが、前者の方法によれば特殊な重合設備が必要であり、後者の方法によれば高価でかつ毒性が高いフッ素原子含有アミンを使用するという問題がある。

特許文献1:特開平6-240017号公報

特許文献2:特公昭55-23567号公報

特許文献3:特開平11-255829号公報

特許文献4:特開平7-118339号公報

特許文献5:特開平3-243609号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

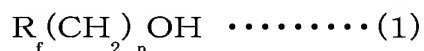
- [0005] 本発明は、特殊な重合設備を使用せずに、容易、簡便かつ安価に含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体を製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究の結果、(メタ)アクリル酸エステル系重合体とフッ素原子含有アルコールを反応させることにより、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体を容易かつ安価に製造する方法を見出し、本発明に至った。

- [0007] すなわち、本発明は、

(1) (メタ)アクリル酸エステル系重合体に、下記一般式1で表されるフッ素原子含有アルコール



(但し、 R_f は少なくとも1個以上のフッ素原子を含有する炭素数1-15のフルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基であり、 n は0-10の整数を表す。)

を反応させることを特徴とする、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

(2) エステル交換触媒存在下で反応させることを特徴とする(1)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

(3) エステル交換触媒としてアルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする請求項(2)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

(4) エステル交換触媒としてルイス酸、プロトン酸から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする(2)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エ

ステル系重合体の製造方法、

(5) ルイス酸としてバナジウム系化合物、チタン系化合物、ジルコニウム系化合物、ハフニウム系化合物から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする(4)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

(6) ルイス酸として、塩化バナジウム系化合物、塩化チタン系化合物、塩化ジルコニウム系化合物、塩化ハフニウム系化合物から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする(5)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

(7) ルイス酸として、四塩化チタンを用いることを特徴とする(6)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

(8) エステル交換触媒として、バナジウム系化合物、チタン系化合物、ジルコニウム系化合物、ハフニウム系化合物のアセチルアセトナート錯体から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする(5)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

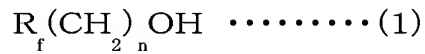
(9) エステル交換触媒として、塩化バナジウム系化合物、塩化チタン系化合物、塩化ジルコニウム系化合物、塩化ハフニウム系化合物のテトラヒドロキシフラン錯体から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする(5)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

(10) エステル交換触媒として、バナジウム系化合物、チタン系化合物、ジルコニウム系化合物、ハフニウム系化合物のアルコキシドから選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする(5)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

(11) エステル交換触媒として、バナジウム系化合物、チタン系化合物、ジルコニウム系化合物、ハフニウム系化合物のフッ素含有アルコキシドから選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする(5)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

(12) 非反応性溶剤として、フッ素原子含有溶剤を用いることを特徴とする(1)～(11)に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、

(13) (メタ)アクリル酸エステル系重合体に、下記一般式1で表されるフッ素原子含有アルコール

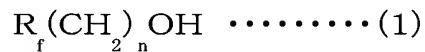


(但し、 R_f は少なくとも1個以上のフッ素原子を含有する炭素数1～15のフルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基であり、 n は0～10の整数を表す。)

を反応させエステル交換した含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体、

(14) フッ素含有率1～50重量%、ガラス転移点が40℃～120℃である(13)記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法、
に関する。

[0008] 本発明は、(メタ)アクリル酸エステル系重合体に、下記一般式1で表されるフッ素原子含有アルコール



(但し、 R_f は分子中に少なくとも1個以上のフッ素原子が含有される炭素数1～15のフルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基であり、 n は0～10の整数を表す。)

を反応させることを特徴とする、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法である。

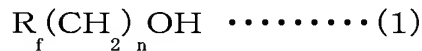
[0009] 本発明の(メタ)アクリル酸エステル系重合体は、特に限定がなく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 t -ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど(メタ)アクリル酸エステル系単量体からなる重合体、及びこれらの共重合体が挙げられる。これらの中で、反応性の観点ならびにコストから考えるとメタクリル酸メチルが好ましい。

[0010] また、(メタ)アクリル酸、スチレンや α -メチルスチレン、無水マレイン酸などの(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと共重合可能な単量体が共重合されていても構わない。

[0011] また、本発明における(メタ)アクリル酸エステル系重合体はリニア(線状)ポリマーであっても、またブロックポリマー、コアシエルポリマー、分岐ポリマー、ラダーポリマー

、架橋ポリマーであっても構わない。ブロックポリマーはA-B型、A-B-C型、A-B-A型、またはこれら以外のいずれのタイプのブロックポリマーであっても問題ない。コアシェルポリマーはただ一層のコアおよびただ一層のシェルのみからなるものであっても、それぞれが多層になっていても問題ない。

[0012] 本発明の下記一般式1で表されるフッ素原子含有アルコール

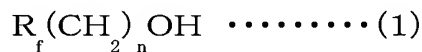


における R_f は1個以上のフッ素原子が含有される炭素数1〜15のフルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基であれば特に制限はない。

[0013] ここで言うフルオロアルキル基とは、例えば $CF_3(CF_2)_b$ (bは0〜14の整数)や $CF_2H(CHF)_c(CF_2)_d$ (c, dはそれぞれ0以上の整数で、 $c+d=0\sim 14$)で表される直鎖構造のものでも、 $(CF_3)_3C$ のような分岐構造のものであってもよい。

[0014] また、ここで言うフルオロアルキルエーテル基とは、例えば $CF_3O(CF_2)_eO(CF_2)_f$ ($e+f=1\sim 14$ の整数で、eは1以上の整数)や $CF_2HO(CHF)_gO(CF_2)_h$ ($g+h=1\sim 14$ の整数で、gは1以上の整数)のように表される直鎖構造のものでも、 $(CF_3)_3CO(CF_2)_j$ (jは0〜10の整数)のように表される分岐構造のものであってもよい。

[0015] また、下記一般式1で表されるフッ素原子含有アルコール



の繰返し単位数を表すnについては0〜10の整数であればよいが、フッ素原子による電子吸引力が非常に高い場合は、含フッ素原子アルコールの求核性が低下して反応性が悪化するため、nは2以上であることがより好ましい。

[0016] フッ素原子含有アルコールとしては例えば、2, 2, 2-トリフルオロ-1-エタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、7, 7, 8, 8, 8-ペンタフルオロ-1-オクタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノール、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプタノール、7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-デカノール、2-パーフルオロプロポキシ-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2-(パーフルオロヘキシル)エタノール、2-(パーフルオロヘキシル)プロパノール、6-(パーフルオロヘキシル)ヘキサノール、2-(パーフルオロオクチル)エタノール、3-(パーフルオロオクチル)プロ

パノール、6-(パーフルオロオクチル)ヘキサノール、2-(パーフルオロデシル)エタノール、1H, 1H-2, 5-ジ(トリフルオロメチル)-3, 6-ジオキサウンデカフルオロノナノール、6-(パーフルオロ-1-メチルエチル)-ヘキサノール、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-エタノール、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-エタノール、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-エタノール、1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロパノール、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンタノール、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプタノール、1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノナノール、2H-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブタノール、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)プロパノール等を例示できる。

[0017] 本発明においてはエステル交換触媒存在下で、(メタ)アクリル酸エステル系重合体とフッ素原子含有アルコールと反応させても構わない。エステル交換触媒とは、本発明の反応のように、エステル基の置換基を変換させるエステル交換反応の反応速度を促進するものである。

[0018] 本発明では、一般的に使用されているエステル交換触媒がいずれも使用可能であり、例えばアルカリ金属炭酸塩やアルカリ金属重炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、ルイス酸、プロトン酸などを例示できる。

[0019] ここでアルカリ金属炭酸塩とは炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸フランシウムのことを指し、特に炭酸カリウムと炭酸セシウムが好ましい。

[0020] また、アルカリ土類金属炭酸塩とは炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムのことを指し、特に炭酸マグネシウムと炭酸カルシウムが好ましい。

[0021] また、アルカリ金属重炭酸塩とは重炭酸リチウム、重炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸ルビジウム、重炭酸セシウム、重炭酸フランシウムのことを指し、特に重炭酸カリウムが好ましい。

[0022] また、ルイス酸とは電子対を受容できる化合物であり、具体的にはスズ系化合物、亜鉛系化合物、イッテルビウム系化合物、チタン系化合物、バナジウム系化合物、ジ

ルコニウム系化合物、ハフニウム系化合物、スカンジウム系化合物、マンガン系化合物、ニッケル系化合物、サマリウム系化合物、カドミウム系化合物、コバルト系化合物、アルミニウム系化合物、インジウム系化合物、ランタン系化合物等の電子対受容可能な金属化合物があるが、チタン系化合物、バナジウム系化合物、ジルコニウム系化合物、ハフニウム系化合物が好ましい。

前記化合物の中でも、反応率向上の点から考えると、塩化バナジウム系化合物、塩化チタン系化合物、塩化ジルコニウム系化合物、塩化ハフニウム系化合物が好ましい。例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、チタンジクロロジイソプロポキシド、バナジルククロライド (VOCl_2)、塩化ジルコニウム、塩化ハフニウム等を例示できる。その中でも、反応速度が高いという点から四塩化チタンがより好ましい。

また、空気中での取り扱いのし易さという点から考えると、前記塩化バナジウム系化合物、塩化チタン系化合物、塩化ジルコニウム系化合物、塩化ハフニウムはテトラヒドロフラン錯体であるものが好ましい。例えば、テトラクロロビス(テトラヒドロフラン)ジルコニウム、テトラクロロビス(テトラヒドロフラン)チタン、テトラクロロビス(テトラヒドロフラン)ハフニウム等を例示できる。

また、同様の理由からアセチルアセトナート錯体を用いることも好ましい。例えば、バナジルアセチルアセトナート ($\text{VO}(\text{acac})_2$)、チタンアセチルアセトナートジイソプロポキシド、アセチルアセトナートハフニウム、アセチルアセトナートジルコニウム等を例示できる。

- [0023] また、チタン系化合物、バナジウム系化合物、ジルコニウム系化合物、ハフニウム系化合物はアルコキシドであれば、反応中において有害な塩化水素の発生がない点で好ましい。例えば、チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウム n -テトラブトキシド、ジルコニウム n -ブトキシド、ジルコニウム t -ブトキシド、ジルコニウム n -プロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムエトキシド、ハフニウムテトラ t -ブトキシド等を例示できる。また、前記化合物は反応率の向上の点からフッ素含有アルコキシドであるものがより好ましい。例えば $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (R は少なくとも1個以上のフッ素原子を含有する炭素数1〜15のフルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基) で表されるような化合物やバナジルトリフレート ($\text{VO}(\text{SO}_3$

CF₃)₂)等を例示できる。

- [0024] また、ルイス酸触媒の中でも炭酸ジルコニウム、炭酸スカンジウム等の炭酸塩の形となっているもの、トリフルオロメタンスルホン酸スカンジウム、トリフルオロメタンスルホン酸イッテルビウム、トリフルオロメタンスルホン酸ズズ、トリフルオロメタンスルホン酸インジウム、トリフルオロメタンスルホン酸ハフニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ランタン等のトリフルオロメタンスルホン酸塩又はアルキルスルホン酸塩の形になっているものも好適に使用可能である。
- [0025] また、プロトン酸とは、H⁺を放出可能な物質であり、具体的には塩化水素、硫化水素、硫酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などを例示できる。
- [0026] また、用いるエステル交換触媒は単独で使用しても、複数種を混合して使用しても、エステル交換反応が進行する限り、どちらでも構わない。
- [0027] 本発明におけるフッ素原子含有アルコールの添加量は実質的にエステル交換反応が進行する限りどのような範囲でも可能であるが、(メタ)アクリル酸エステル系重合体中におけるエステル基のモル数(A)に対するフッ素原子含有アルコールのモル数(B)の比{(B)/(A)}とした場合、通常0.01〜2.0の範囲が好ましく、0.02〜1.5の範囲がより好ましい。
- [0028] 本発明におけるエステル交換触媒の添加量は実質的にエステル交換反応が進行する限りどのような範囲でも可能であるが、(メタ)アクリル酸エステル系重合体中におけるエステル基のモル数(A)に対するエステル交換触媒のモル数(C)の比{(C)/(A)}とした場合、通常0.0001〜1.0の範囲が好ましく、0.001〜0.5の範囲がより好ましい。
- [0029] 本発明の製造方法においては、(メタ)アクリル酸エステル系重合体をエステル交換反応に対して不活性な非反応性溶媒中に溶解させた後、フッ素原子含有アルコールと反応させることができる。
- [0030] (メタ)アクリル酸エステル系重合体を非反応性溶媒中に溶解させて後、エステル交換反応を行う場合においては、溶解した溶液を加熱、攪拌でき、フッ素原子含有アルコールを添加できる構造であれば特に制限はなく、圧力容器内で行っても、常圧下

でガラス容器等を用いて反応を行ってもよい。また、反応副生成物のアルコールを取り除くことにより反応の進行が促進される場合が多く、場合によっては反応副生成物を系外に除外する器具や装置を用いても構わないし、副生成物のみ吸収するようなモレキュラーシーブ等の吸収剤や副生成物のみと反応するような反応剤を使用して反応系から除外しても構わない。

[0031] 用いる非反応性溶媒又はフッ素原子含有アルコールの沸点が非常に低い場合、エステル交換反応は高温での反応が必要な場合が多いため、圧力容器内で行うことが好ましい。

[0032] また、非反応性溶媒としては(メタ)アクリル酸エステル系重合体を溶解させるものであれば特に限定はされないが、反応生成物である含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体も溶解できる溶媒が好ましく、中でもフッ素原子含有溶剤、例えばベンゾトリフルオライド、2-クロロベンゾトリフルオライド、4-クロロベンゾトリフルオライド等が反応率を向上させる点からより好ましい。

[0033] (メタ)アクリル酸エステル系重合体の非反応性溶媒に対する濃度は高い方が製造コストの面からは好ましく、固形分濃度として5〜80%、特に10〜70%が好ましい。

[0034] 本発明におけるエステル交換触媒、未反応の含フッ素アルコール及び反応副生成物のアルコールは、常法に従って反応生成物の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体から分離され、必要に応じて濾過、溶剤による抽出、脱揮等の精製処理をして所望の製品として取得される。

[0035] 上記本発明の方法で得られる含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体のフッ素含有率は、1から50重量%であるのが好ましく、ガラス転移点が40℃〜120℃であるのが好ましい。更に好ましくは、フッ素含有率が、1から30重量%であり、ガラス転移点が40℃〜120℃であるのが良い。ガラス転移点が低すぎると、耐熱性の低下を引き起こすという問題が、高過ぎると、成形性の低下を引き起こすという問題が発生する場合がある。

[0036] 以上のように、(メタ)アクリル酸エステル系重合体をエステル交換触媒存在下に含フッ素アルコールと反応させることにより、その耐溶剤性と撥水性、撥油性、耐熱分解性を改善することが期待される。

発明の効果

- [0037] 本発明により、容易、簡便かつ安価に含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0038] [図1]図1は生成物の ^1H -NMRスペクトル図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0039] 本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例

- [0040] 以下の実施例および比較例で測定した物性の各測定方法は次の通りである。

(1) 反応率の測定

反応生成物10mgを重クロロホルム1gに溶解させた試料を、 ^1H -NMR(Varian Gemini-300MHz)により測定し、3.5〜3.7ppm付近に検出されるポリメチルメタクリレート(OCH₃基)の積分値を3で割った値を(D)、4.1〜4.4ppm付近に検出される反応生成物である含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体のエステル基のC(=O)OCH₂の積分値を2で割った値を(E)とし、反応率は(E)／{(D) + (E)}として算出した。

(2) フッ素含有率の測定

反応生成物中のフッ素含有量は、酸素フラスコ燃焼法により反応生成物を分解した後、イオンクロマトグラフ(ダイオネクス製DX-500)、カラムとしてIonPac AG12AとAS12A(4mmφ×250mm)、溶離液として0.3mMのNaHCO₃+2.7mMのNa₂CO₃、溶離液流量を1.2mL/min、電気伝導度検出器にて検出し、フッ素イオン標準液(関東化学製)により作成した検量線から計算した。

(3) ガラス転移温度(Tg)

生成物10mgを用いて、示差走査熱量計(DSC、(株)島津製作所製DSC-50型)を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/minで測定し、中点法により決定した。

(実施例1)

クロロベンゼン系:

耐圧10MPaの50mLのオートクレーブ(耐圧硝子工業製)に、室温において市販の(メタ)アクリル酸エステル系重合体(住友化学製スミペックスLG)1.0g、フッ素原子含有アルコールである3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノールを2.64g、非反応性溶剤としてクロロベンゼンを10mL、エステル交換触媒としてバナジル(IV)トリフレート($\text{VO}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$)を365mg入れた後密閉した。その後、オートクレーブを220℃に加熱したオイルバスに9時間浸して反応させた。放冷後、反応混合物を塩化メチレンにて4倍に希釈した溶液をメタノールに滴下して再沈澱させ、濾過／乾燥して生成物を回収した。得られた含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の反応率は20%と算出され、フッ素含有率は23wt%、ガラス転位温度は79℃であった。参考として、生成物の ^1H -NMRスペクトルを図1に示した。

(実施例2-3)

エステル交換触媒として表1に記載したものを用いた以外は実施例1と同様に行った。得られた含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の反応率、フッ素含有率、およびガラス転位温度を表1にまとめた。

[0041] [表1]

表 1

実施例	エステル交換触媒	添加量	反応率	フッ素含有率	ガラス転位温度
1	$\text{VO}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	365mg	20%	23wt%	79℃
2	TiCl_4	100mg	12%	16wt%	87℃
3	$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$	350mg	3%	5wt%	98℃

[0042] (実施例4) 2-クロロベンゾトリフルオライド系

耐圧10MPaの50mLのオートクレーブ(耐圧硝子工業製)に、市販のポリメチルメタクリレート(住友化学製スミペックスLG)1.0g、フッ素原子含有アルコールである3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノールを2.64g、非反応性溶剤として2-クロロベンゾトリフルオライドを10ml、エステル交換触媒として四塩化チタンを100mg入れ、反応温度220℃、反応時間9時間にて反応させた。放冷後、反応混合物を塩化メチレンにて4倍に希釈した溶液をメタノールに滴下して再沈澱させ、濾過／乾燥して生成物を回収した。

[0043] 得られた含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の反応率は30%と算出され、フッ素含有率は30wt%、ガラス転位温度は58℃であった(表2参照)。

(実施例5)

耐圧10MPaの50mLのオートクレーブ(耐圧硝子工業製)に、市販のポリメチルメタクリレート(住友化学製スミペックスLG)1.0g、フッ素原子含有アルコールである3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノールを2.90g、非反応性溶剤として2-クロロベンゾトリフルオライドを10ml、エステル交換触媒として炭酸カリウムを140mg入れ、反応温度220℃、反応時間9時間にて反応させた。放冷後、反応混合物を塩化メチレンにて4倍に希釈した溶液をメタノールに滴下して再沈澱させ、濾過／乾燥して生成物を回収した。得られた含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の反応率は5%と算出され、フッ素含有率は8wt%、ガラス転位温度は98℃であった(表2参照)。

[0044] (実施例6-10)

エステル交換触媒として表2に記載したものを用いた以外は実施例4と同様に行った。得られた含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の反応率、フッ素含有率、およびガラス転位温度を表2にまとめた。

[0045] [表2]

表 2

実施例	エステル交換触媒	添加量	反応率	フッ素含有率	ガラス転位温度
4	TiCl ₄	100mg	30%	30wt%	58℃
5	K ₂ CO ₃	140mg	5%	8wt%	98℃
6	ZrCl ₄	233mg	7%	10wt%	95℃
7	AlCl ₃	133mg	3%	5wt%	100℃
8	CoCl ₂	130mg	2%	3wt%	102℃
9	ZnCl ₄	207mg	3%	5wt%	99℃
10	HfCl ₄	320mg	7%	10wt%	94℃

[0046] (実施例11)アセチルアセトナート錯体

エステル交換触媒としてチタンジイソプロポキシドアセチルアセトナート錯体を362mg用いた以外は実施例4と同様に行った。得られた含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の反応率、フッ素含有率、およびガラス転位温度を表3にまとめた。

[0047] [表3]

表 3

実施例	エステル交換触媒	添加量	反応率	フッ素含有率	ガラス転位温度
11	$\text{Ti}(\text{o-i-Pr})_2(\text{acac})_2$	362mg	4%	6wt%	99℃

[0048] (実施例12)テトラヒドロフラン錯体系

エステル交換触媒としてテトラクロロビス(テトラヒドロフラン)チタニウムを334mg用いた以外は実施例4と同様に行った。得られた含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の反応率、フッ素含有率、およびガラス転位温度を表4にまとめた。

(実施例13)

エステル交換触媒としてテトラクロロビス(テトラヒドロフラン)ジルコニウムを540mg用いた以外は実施例4と同様に行った。得られた含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の反応率、フッ素含有率、およびガラス転位温度を表4にまとめた。

[0049] [表4]

表 4

実施例	エステル交換触媒	添加量	反応率	フッ素含有率	ガラス転位温度
12	$\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$	334mg	11%	15wt%	89℃
13	$\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$	540mg	2%	3wt%	102℃

[0050] (実施例14)

エステル交換触媒として $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_4$ を550mg用いた以外は実施例4と同様に行った。得られた含フッ素アクリル(メタ)酸エステル系重合体の反応率、フッ素含有率、およびガラス転位温度を表5にまとめた。

[0051] [表5]

表 5

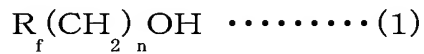
実施例	エステル交換触媒	添加量	反応率	フッ素含有率	ガラス転位温度
14	$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_4$	550mg	35%	33wt%	50℃

産業上の利用可能性

[0052] 本発明によれば、簡易にかつ安価に含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体を提供することができる。

請求の範囲

- [1] (メタ)アクリル酸エステル系重合体に、下記一般式1で表されるフッ素原子含有アルコール



(但し、 R_f は少なくとも1個以上のフッ素原子を含有する炭素数1〜15のフルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基であり、 n は0〜10の整数を表す。)

を反応させることを特徴とする、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。

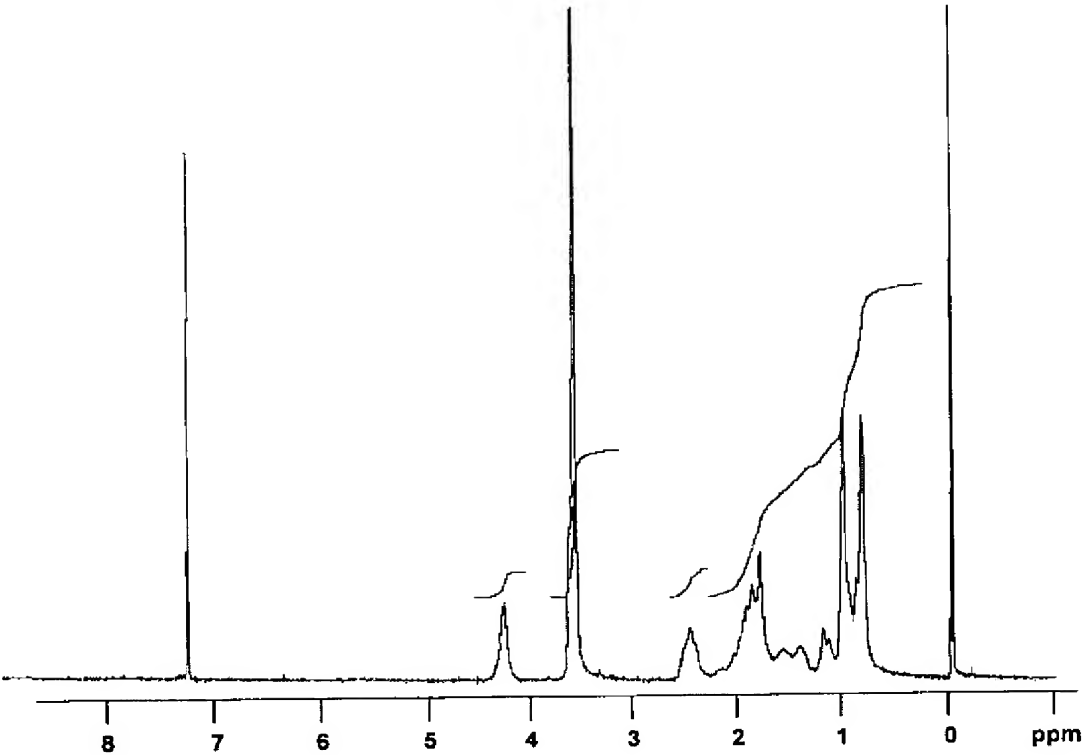
- [2] エステル交換触媒存在下で反応させることを特徴とする請求項1に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。
- [3] エステル交換触媒としてアルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属重炭酸塩、アルカリ金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする請求項2に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。
- [4] エステル交換触媒としてルイス酸、プロトン酸から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする請求項2に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。
- [5] ルイス酸としてバナジウム系化合物、チタン系化合物、ジルコニウム系化合物、ハフニウム系化合物から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする請求項4に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。
- [6] ルイス酸として、塩化バナジウム系化合物、塩化チタン系化合物、塩化ジルコニウム系化合物、塩化ハフニウム系化合物から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする請求項5に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。
- [7] ルイス酸として、四塩化チタンを用いることを特徴とする請求項6に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。
- [8] エステル交換触媒として、バナジウム系化合物、チタン系化合物、ジルコニウム系化

合物、ハフニウム系化合物のアセチルアセトナート錯体から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする請求項5に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。

- [9] エステル交換触媒として、塩化バナジウム系化合物、塩化チタン系化合物、塩化ジルコニウム系化合物、塩化ハフニウム系化合物のテトラヒドロキシフラン錯体から選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする請求項5に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。
- [10] エステル交換触媒として、バナジウム系化合物、チタン系化合物、ジルコニウム系化合物、ハフニウム系化合物のアルコキシドから選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする請求項5に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。
- [11] エステル交換触媒として、バナジウム系化合物、チタン系化合物、ジルコニウム系化合物、ハフニウム系化合物のフッ素含有アルコキシドから選ばれる少なくとも1種からなるエステル交換触媒を用いることを特徴とする請求項5に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。
- [12] 非反応性溶剤として、フッ素原子含有溶剤を用いることを特徴とする請求項1～11に記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。
- [13] (メタ)アクリル酸エステル系重合体に、下記一般式1で表されるフッ素原子含有アルコール
- $$\text{R}_f(\text{CH}_2)_n\text{OH} \cdots \cdots (1)$$
- (但し、 R_f は少なくとも1個以上のフッ素原子を含有する炭素数1～15のフルオロアルキル基又はフルオロアルキルエーテル基であり、 n は0～10の整数を表す。)
- を反応させエステル交換した含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体。
- [14] フッ素含有率1～50重量%、ガラス転移点が40℃～120℃である請求項13記載の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法。

[X]1

X1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F8/18, 20/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F8/10-8/50, 20/00-20/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 62-54162 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 09 March, 1987 (09.03.87), Claims 1 to 13; page 5, lower left column, line 5 to page 6, upper left column, line 4; page 8, lower left column, line 7 to page 12, lower right column, line 20 & EP 198395 A2 & US 4696754 A	1, 13, 14 2-12
X A	JP 3-168650 A (Mita Industrial Co., Inc.), 22 July, 1991 (22.07.91), Claim 3; page 3, upper right column, lines 3 to 7; page 4, lower right column, line 2 to page 5, upper right column, line 14; lower right column, line 3 to page 6, upper left column, line 5 (Family: none)	1, 13, 14 2-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 June, 2005 (07.06.05)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 64-52121 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Kabushiki Kaisha Rikki Kontakutorenzu), 28 February, 1989 (28.02.89), Claims 1, 2; page 5, upper left column, line 12 to page 6, upper right column, line 2; page 10, lower right column, line 17 to page 11, upper right column, line 8 & EP 294976 A & US 4882403 A & KR 9603425 B1	13, 14 1-12
X A	JP 1-185520 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Kabushiki Kaisha Rikki Kontakutorenzu), 25 July, 1989 (25.07.89), Full text (Family: none)	13, 14 1-12
X	JP 11-255829 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99), Claim 1; Par. Nos. [0013] to [0015] (Family: none)	13, 14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C08F8/18, 20/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C08F8/10-8/50, 20/00-20/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 62-54162 A (三菱化成工業株式会社) 1987. 03. 09, 特許請求の範囲 (1)-(13), 第 5 頁左下欄第 5 行-第 6 頁左上欄第 4 行, 第 8 頁左下欄第 7 行-第 12 頁右下欄第 20 行 & EP 198395 A2 & US 4696754 A	1, 13, 14 2-12
X A	JP 3-168650 A (三田工業株式会社) 1991. 07. 22, 特許請求の範囲 3, 第 3 頁右上欄第 3-7 行, 第 4 頁右下欄第 2 行- 第 5 頁右上欄第 14 行, 右下欄第 3 行-第 6 頁左上欄第 5 行 (ファミリーなし)	1, 13, 14 2-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 2005

国際調査報告の発送日

28.06.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉宗 亜弓

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3130

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 64-52121 A (日本合成ゴム株式会社, 株式会社リッキーコンタクトレンズ) 1989. 02. 28, 特許請求の範囲(1), (2), 第5頁左上欄第12行-第6 頁右上欄第2行, 第10頁右下欄第17行-第11頁右上欄第8行 & EP 294976 A & US 4882403 A & KR 9603425 B1	13, 14 1-12
X A	JP 1-185520 A (日本合成ゴム株式会社, 株式会社リッキーコンタクトレンズ) 1989. 07. 25, 全文 (ファミリーなし)	13, 14 1-12
X	JP 11-255829 A (旭硝子株式会社) 1999. 09. 21, 請求項 1, [0013]-[0015] (ファミリーなし)	13, 14